

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-6258

⑫ Int.Cl.\*

C 07 D 207/452  
209/48  
209/76  
491/08  
495/18

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月10日

7242-4C  
7306-4C  
7306-4C  
7430-4C  
8615-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

⑮ 特願 昭63-595

⑯ 出願 昭63(1988)1月5日

優先権主張 ⑰ 1987年1月5日 ⑯ 米国(US)⑰ 000605

⑰ 発明者 ハイマン アール.ル  
ボウイツツ アメリカ合衆国カリフォルニア州イーステイツ, ローリング  
ヒルズ, コーラル トリー レーン 26⑰ 発明者 クライド エイチ.シ  
エバード アメリカ合衆国ワシントン州ベレビュー, エス.イー.フ  
オーティファイフス ブレース 12806⑰ 出願人 ザ ポーイング カン  
バニー アメリカ合衆国ワシントン州, シアトル, イースト マ  
ージナル ウエイ サウス 7755

⑰ 代理人 弁理士 浅村 鎞 外2名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

Y は  $(2)_n$   であり、

## 2. 特許請求の範囲

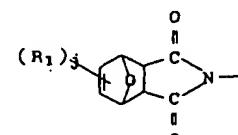
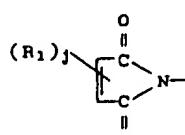
(1)

Ar—{P—Y}<sub>w</sub> ;Ar—{O——CO—Y}<sub>w</sub> またはAr—{O——CO—(O—CO—Y)<sub>w</sub>

R は 1 または 2 であり、

R は 原子価 4 を有する有機基であり、

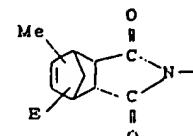
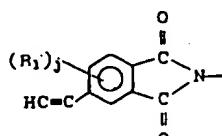
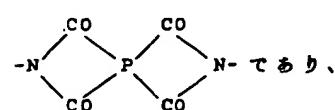
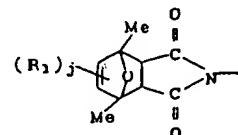
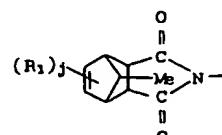
2 は



(式中、w は 2 より大の整数であり、そして Ar  
基上の置換可能な水素の有効数より大きくな  
く、

Ar は 芳香族部分であり、

P は アミド、エーテル、エステルまたは



であり、

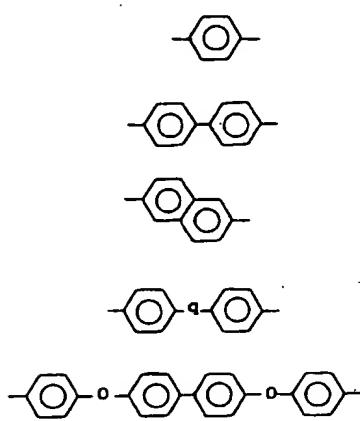
$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、フェニルまたは置換されたアリールの何れかであり、

$j$  は 0、1 または 2 であり、

$G$  は  $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  または  $-SO_2-$  であり、

$E$  はアリルまたはメタリルであり、

$Q$  は



3

からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

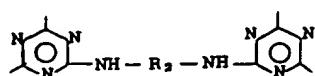
(3)  $Ar$  がフェニル、ビフェニル、アザリニル、ナフチルまたは式



(式中、 $R_2$  は 1 個～12 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

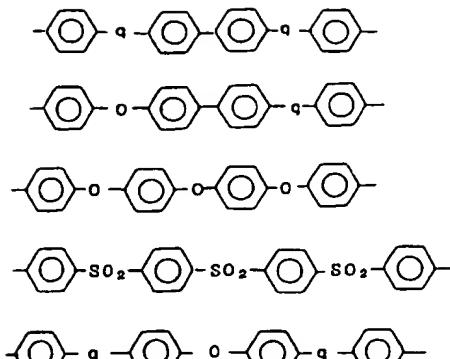
のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、かつ  $Ar$  がトリアジン誘導体の場合、 $P$  が  $NHCO-$  である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

(4)  $Ar$  がフェニル、ビフェニル、アザリニル、ナフチルまたは式



(式中、 $R_2$  は 1 個～12 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、そして



からなる群から選ばれた基であり、

$Q$  は  $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$  または  $-(CF_3)_2C-$  である)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴とする、多次元形態を有する架橋可能オリゴマー。

(2) 化合物が



4

$Ar$  がトリアジン誘導体の場合、 $P$  が  $-NHCO-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

(5)  $Ar$  がフェニル、ビフェニル、ナフチルまたはアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

(6)  $Ar$  がフェニルであり、そして  $n$  が 3 または 4 である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

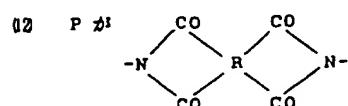
(7) 適切な繊維布および特許請求の範囲第 1 項のオリゴマーの有効量を含むプレブレグ。

(8) 特許請求の範囲第 1 項の硬化されたオリゴマーを含む複合材料。

(9) 特許請求の範囲第 7 項の硬化されたプレブレグを含む複合材料。

(10)  $P$  が  $-NHCO-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

(11)  $P$  が  $-CONH-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。



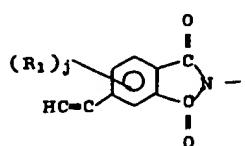
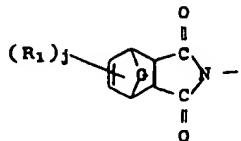
5

-674-

6

であり、かつ R がビロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物または 5-(2,4-ジケトテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

03 Y が



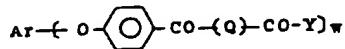
からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

04 R<sub>1</sub> が である、特許請求の範囲第 13

7

であり、そして  $\mathbb{w}$  が 3 である、特許請求の範囲第 18 項のオリゴマー。

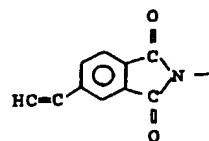
05 化合物が



からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

06 Ar が フエニル、 ピフェニル、 ナフチルまたはアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 20 項のオリゴマー。

07 Z が であり、



そして  $\mathbb{w}$  が 3 である、特許請求の範囲第 21 項のオリゴマー。

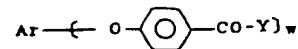
08 Ar が フエニルであり、 そして  $\mathbb{w}$  が 3 または 4 である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

09 Z が

項のオリゴマー。

10  $\mathbb{w}$  が 2 である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

11 化合物が

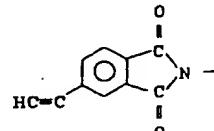


からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

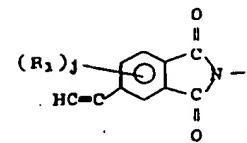
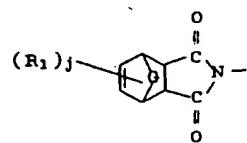
12 Ar が フエニル、 ピフェニル、 ナフチルまたはアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 16 項のオリゴマー。

13 Ar が フエニルであり、 そして  $\mathbb{w}$  が 3 または 4 である、特許請求の範囲第 16 項のオリゴマー。

14 Z が



8



からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第 23 項のオリゴマー。

15 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に Ar-NH<sub>2</sub> 少なくとも 1 モルを Y-COX 少なくとも  $\mathbb{w}$  モルと反応させることを特徴とする、一般式



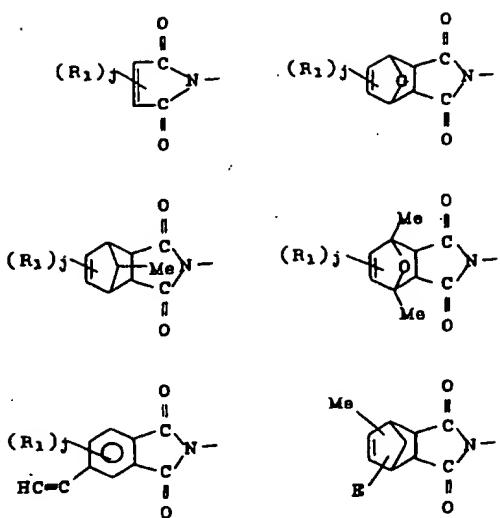
(式中 Ar は芳香族部分であり、

$\mathbb{w}$  は 3 または 4 であり、

Y は  $(Z)_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} -$  であり

$\alpha$  は 1 または 2 であり、

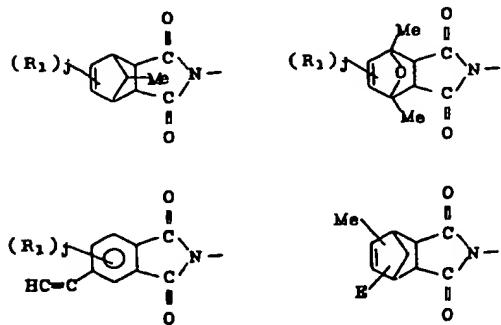
$z$  は



であり、

$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、フェニルまたは置換されたアリールの何れかであり、

1 1



であり、

$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、フェニルまたは置換されたアリールの何れかであり、

$j$  は 0、1 または 2 であり、

$\alpha$  は  $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  または  $-SO_2-$  である) のオリゴマーの製造方法。

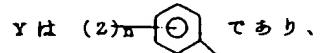
四 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に

$Ar-CO-X$  少なくとも 1 モルを  $Y-NH_2$  少なくとも  $w$  モルと反応させることを特徴とする、一般式



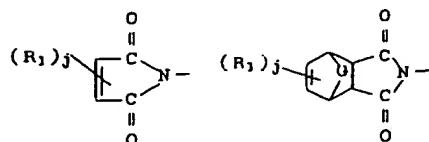
(式中、 $Ar$  は芳香族部分であり、

$w$  は 3 または 4 であり、



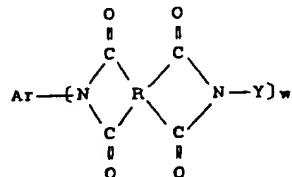
$\alpha$  は 1 または 2 であり、

$z$  は



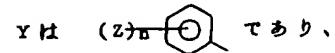
1 2

$w$  モルと反応させることを特徴とする、一般式



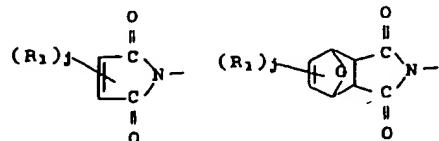
(式中、 $Ar$  は芳香族部分であり、

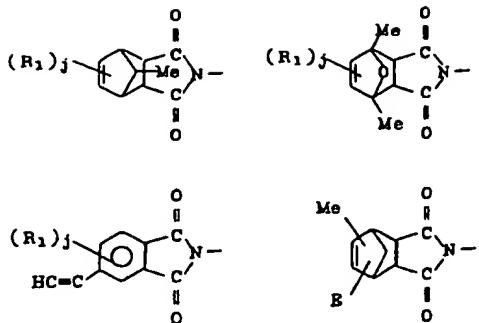
$w$  は 3 または 4 であり、



$\alpha$  は 1 または 2 であり、

$z$  は





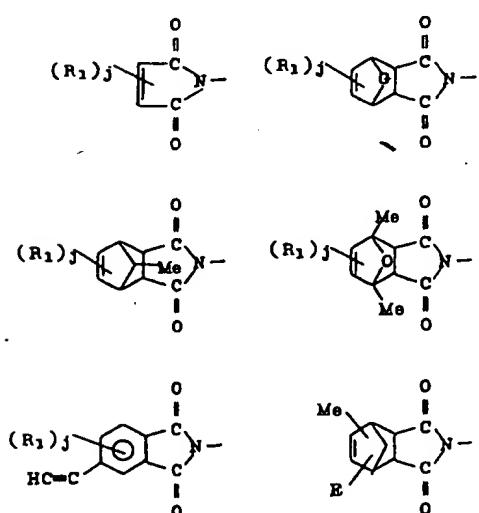
であり、

Rは原子価4を有する有機基であり、  
R<sub>1</sub>は低級アルキル、低級アルコキシ、  
アリール、フェニルまたは置換された  
アリールの何れかであり、  
jは0、1または2であり、  
Gは-CH<sub>2</sub>-、-S-、-O-または-SO<sub>2</sub>-で  
ある]

のオリゴマーの製造方法。

四 (a) DMAC 中で塩基およびウルマン銅触媒の

15



であり、

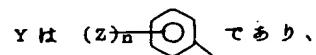
R<sub>1</sub>は低級アルキル、低級アルコキシ、  
アリール、フェニルまたは置換された  
アリールの何れかであり、  
jは0、1または2であり、  
Gは-CH<sub>2</sub>-、-S-、-O-または-SO<sub>2</sub>-で

存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン置換されたAr部分をフェノールの少なくとも化学量論量と反応させて、アリールエーテル中間体を形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中においてフリーデル・クラフツ条件下に、アリールエーテル中間体をY-COXの少なくとも化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式



[式中、Arは芳香族部分であり、  
wは3または4であり、



nは1または2であり、  
Zは

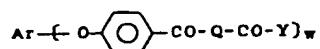
16

ある]

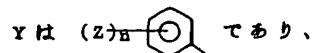
のオリゴマーの製造方法。

四 (a) DMAC 中で塩基およびウルマン銅触媒の存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン置換されたAr部分をフェノールの少なくとも化学量論量と反応させて、アリールエーテル中間体を形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中でフリーデル・クラフツ条件下に、アリールエーテル中間体を一般式  
XOC-Q-COXの二酸ハロゲン化物の少なくとも化学量論量および $(Z)_n-\text{C}_6\text{H}_4-$ の少なくとも化学量論量と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴とする、一般式



[式中、Arは芳香族部分であり、  
wは3または4であり、



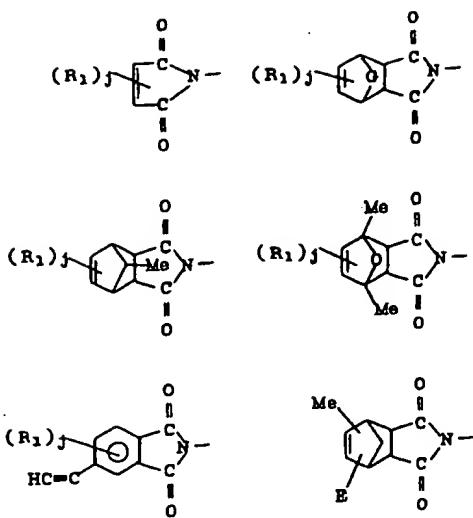
17

-677-

18

$n$  は 1 または 2 であり、

$z$  は



であり、

$Q$  は二酸ハロゲン化物の有機 2 価の残基

であり、

$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、

19

出発原料の硬化によって製造された高性能耐熱性複合材料が必要とされている。

#### 発明の要約

その硬化温度を大いに越えるガラス転移温度を有する複合材料は、「市販の」出発原料の結合によって形成された多次元オリゴマーから製造できる。

本発明の 1 面によれば、

$Ar-\{P-Y\}_w$  ;

$Ar-\{O-C_6H_4-CO-Y\}_w$  または

$Ar-\{O-C_6H_4-CO-(O)-CO-Y\}_w$

(式中、 $w$  は 2 より大の整数であり、そして  $Ar$  基上の置換可能な水素の有効数より大きくなく、

$Ar$  は芳香族部分であり、

$P$  はアミド、エーテル、エステルまたは

アリール、フェニル、または置換されたアリールの何れかであり、かつ  $j$  は 0、1 または 2 であり、かつ  $Q$  は  $-CH_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$  または  $-SO_2-$  である)

のオリゴマーの製造方法。

⑩ 特許請求の範囲第 28 項の方法の生成物。

⑪ 特許請求の範囲第 29 項の方法の生成物。

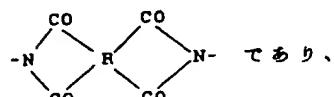
#### 3. 発明の詳細な説明

##### 技術分野および発明の背景

本発明は、ハプおよび多数の放射アームを含み、各アームの末端が架橋性末端キヤップ部分の周囲にある多次元オリゴマーに関する。このような化合物は、比較的低分子量を有するが、高温において有用である高性能複合材料に硬化する。

エポキシ樹脂は、比較的安価であり、しかも使いやすいから今日複合材料工業を支配している。しかしながら、エポキシ樹脂は、低熱安定性を有し、そして脆くなりやすい。エポキシ樹脂を使用できない条件において有用な、安価な「市販の」

20

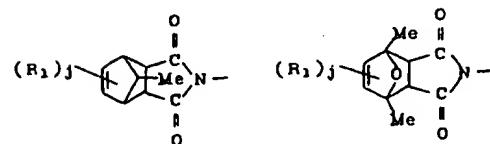
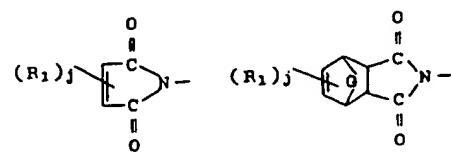


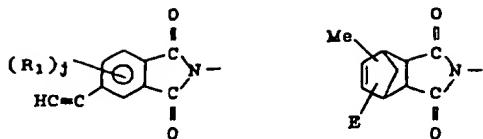
$Y$  は

$(Z)_n-\{O\}$  であり、

$n$  は 1 または 2 であり、

$Z$  は



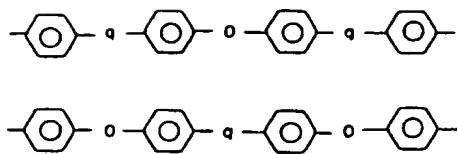


であり、

Rは原子価4を有する有機基であり、  
R<sub>1</sub>は低級アルキル、低級アルコキシ、  
アリール、フェニルまたは置換された  
アリール(ヒドロキシルまたはハロ置  
換基を含む)の何れかであり、  
jは0、1または2であり、  
Bはアリルまたはメタリルであり、  
oは-CH<sub>2</sub>-、-B-、-O-または-SO<sub>2</sub>-で  
あり、  
qは原子価2の有機基であり、そして



2 3

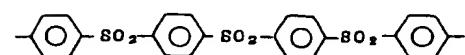
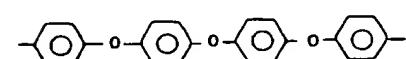
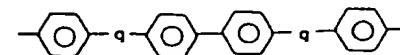
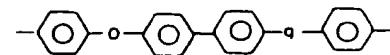
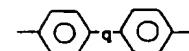
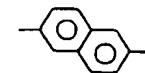
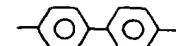


からなる群から選ばれた化合物が好まし  
く、  
qは-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-B-または-(CR<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C-  
であり、そして-SO<sub>2</sub>または-CO-が好  
ましい)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴  
とする、多次元形態を有する架橋可能なオリゴマ  
ーが提供される。説明されるように、これらのオ  
リゴマーは、連鎖延長基(o)を有するかあるいは  
有せず、芳香族ハブおよび適切な末端キャップ部分  
の縮合により、高熱安定性の短アーム多次元オ  
リゴマーを与えることによつて製造される。

#### 発明の詳細な記載

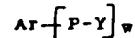
オリゴマーの架橋における多次元形態によつて、



2 4

硬化すると耐溶性、高ガラス転移温度および韌  
性を有する複合材料が生成される。樹脂およびブ  
レブレグは硬化前に容易に加工される。硬化され  
た複合材料はその硬化温度を越えるガラス転移温  
度(融解温度)を有する。このような化合物は、  
比較的安価に容易に入手できる「市販の」出发原  
料から容易に製造できる。複合材料は、エポキシ  
樹脂とコスト競争可能であるが、宇宙航空用途  
(特に一層高い使用温度)用の一層良好な物性を  
有する。

本発明の特に好ましいオリゴマーは、一般式



(式中、Arは芳香族基であり、

Yは架橋性末端キャップであり、

nは2より大の整数であり、そしてAr  
基上の置換可能な水素の有効数より大  
きくなく、

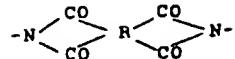
Pは-CONH-、

-NHCO-、

2 5

2 6

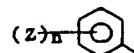
-O-、  
O-、  
-C-O-、  
O= または  
-O-C- または



である)

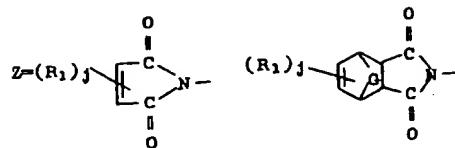
を有する。

架橋性末端キヤップ (Y) は式



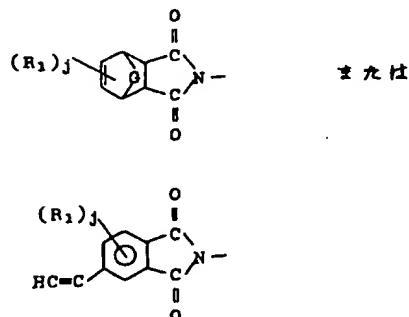
(式中、n は 1 または 2 であり、

Z は



27

い末端キヤップとしては、

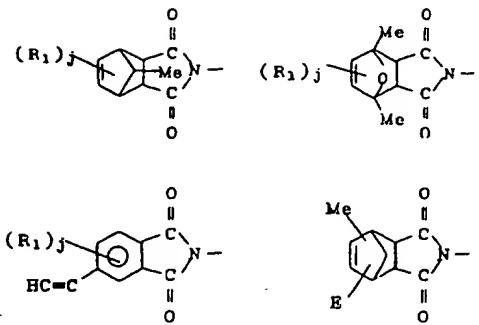


(式中、n は 1 または 2 (好ましくは 2 ) であり、  
j は 0、1 または 2 (好ましくは 1 ) で  
あり、

O および R<sub>1</sub> は前に定義された通りであ  
る (但し R<sub>1</sub> は  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--OH}$  が好ましい))

がある。

これらの多次元オリゴマーは、不活性雰囲気  
において芳香族ハプ単量体と末端キヤップ反応体と



であり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、

アリールまたは置換されたアリール  
(任意の置換可能水素上にヒドロキシ  
ルまたはハロ-置換基を含む)

の何れかであり、

j は 0、1 または 2 であり、そして

O は -CH<sub>2</sub>-、-S-、-O- または -SO<sub>2</sub>- で  
ある)

を有するフェニルイミドが好ましい。最も好まし

28

の、縮合によつて製造される。例えば、ハプは

$\text{C}_6\text{H}_4\text{--}(=\text{NH}_2)_3$  であつてもよくそして前に例示さ  
れた基の末端キヤップは酸ハロゲン化物で停止し  
てハプと末端キヤップとの間にアミド結合 (NHCO)  
を形成する。別法として縮合によつて逆配向  
(CONH) のアミドを生成するよう、ハプは酸ハ  
ロゲン化物および末端キヤップアミンを含み得る。  
この一般型のエステルまたはエーテル多次元オリ  
ゴマーは、酸ハロゲン化物とフェノールとを反応  
させることによる、本発明者らの同時出願米国特  
許出願第 81 0,817 号明細書の例 1 ～例 7 に従  
つて製造される。シイミド結合は、アミンを末端  
基とするハプを二無水物およびアミンを末端基と  
する末端キヤップを反応させることによつて形成  
される。

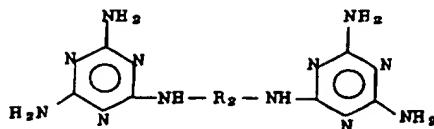
ハプ (Ar) 前駆物質は、フェニル、ナフチル、  
ビフェニル、アザリニル (メラミン基を含む) ア  
ミンまたは酸ハロゲン化物あるいは岡本に特許  
の発行された米国特許第 4,574,154 号明細書

29

-680-

30

(これを参照することにより本明細書に組み入れる)に記載された一般式

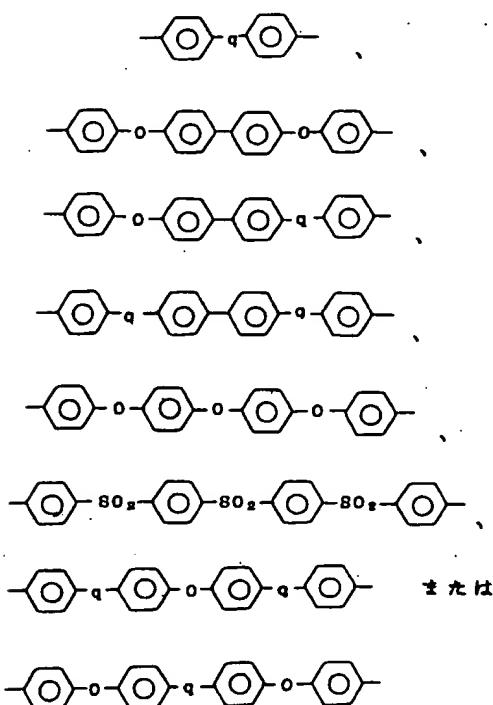


(式中、R<sub>2</sub>は1個～12個の炭素原子を含有する2価の炭化水素残基である(かつ好ましくはエチレン))

のトリアシン誘導体からなる群から選ばれるのが  
好ましい。

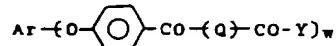
夾質的に化学量論量の反応体を、適切な溶媒中に  
において不活性雰囲気下に通常混合して結合を行  
う。反応混合物を、必要に応じて加熱して、反応  
を完了できる。オリゴマーの何れかを用いて、適  
切な溶媒中のオリゴマーを適切なプレブレグ化材  
料に適用することによつてプレブレグを形成でき、  
そしてプレブレグは、高温において従来の真空袋  
詰技術において硬化して、その硬化温度を超える

3 1



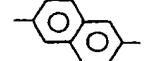
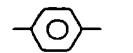
使用温度を有する複合材料を生成できる。架橋性末端キヤンプは、化学誘導または加熱によって硬化し、複合材料を複雑な三次元網目に明らかに結合して、硬化温度より高い熱安定性を有する生成物を生成する。

式  $\text{Ar}-\left\{O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-Y\right\}_n$  または



の化合物は、またさらに説明するようウルマン  
エーテル合成、次いでフリーデル・クラフツ反応  
を用いても合成できる。

ここでQは

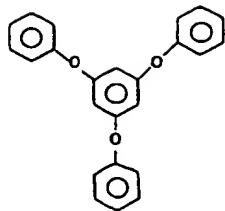


3 2

(式中、qは $-SO_2$ 、 $-CO$ 、 $-S$ または $-(CF_3)_2$ であり、好ましくは $-SO_2^-$ または $-CO^-$ である)である。

Ar- $\left[-O-C_6H_4-CO-Y\right]_n$  化合物を形成するために、

Cu ウルマン触媒上で、塩基 (NaOH) を用いて、DMAC 中でハロゲン置換ハプをフエノールと反応させて、エーテル結合に対してパラの活性水素を有するエーテル「スター」を生成するのが好ましい。酸ハロゲン化物官能性をもつて停止した末端キヤンプは、フリーデル・クラフツ反応においてこれらの活性アリール基と反応して留まれる生成物を生成できる。例えば、ウルマンエーテル反応においてトリクロロベンゼン 1 モルをフエノール約 3 モルと反応させて、一般式



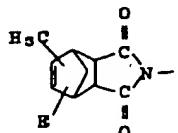
の中間体を生成できる。

次いで、この中間体を (Y)-COCl 約 3 モルと反応させて、最終の架橋可能なエーテル/カルボニルオリゴマーを生成できる。

同様に  $Ar - [O - CO - Q - CO - Y]_n$  化合物を形成するために、ハプは、好ましくはウルマンエーテル合成においてハロゲン置換されたハプをフェノールと反応させて、 $Ar - [O - \text{C}_6\text{H}_4 - CO - Y]_n$  化合物のエーテル中間体を生成することによって延長される。この中間体を、フリーデル・クラフツ反応において、式  $XOX - Q - COX$  の二酸ハロゲン化物および式

$(2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 -$  の末端キヤツブの適切な化学量論量と

35



(式中、Eはアリルまたはメタリルであり、

かつ

Qは1または2である)

の末端キヤツブを有する置換された、不飽和二環式イミドから形成された重合体が記載されている。

これらの二環式イミド末端キヤツブは、アミンとの結合によって類似の無水物から製造され、そして DONA [ジメチルオキシナジック (dimethyl oxynadic) ] およびナジック (nadic) キヤツブの間の温度範囲において硬化するオリゴマーを与える。

本発明のジイミドオリゴマーを形成するために、本質的に任意の二無水物 (脂肪族または芳香族) を使用できるが、ピロメリト酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物のような

複合して、所望の連鎖延長されたエーテル/カルボニルスターおよびスターバスト (star-burst) オリゴマーを生成する。

末端キヤツブ (2) は異なる温度において架橋する (すなわちこれらの不飽和は異なる温度において活性化される) ので、キヤツブは望まれる熱安定性の硬化された複合材料を得るために選ばなければならない。すなわち、オリゴマーの主鎖は、キヤツブの少なくとも硬化温度に安定でなければならない。多次元形態によつて、オリゴマーは、生成した複合材料の使用温度よりはるかに低い温度において硬化でき、従つてヘテロ原子によつて連結された完全に芳香族の主鎖は、熱安定性を増進するために好ましい。

米国特許第 4,604,437 号明細書を参照することにより本明細書に組み入れる。この特許明細書には、式

36

芳香族二無水物は、コスト、便利さおよび硬化された複合材料の熱安定性のために好ましい。脂肪族二無水物を用いる場合、二無水物は 5 - (2,4 - ジケトテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカルボン酸二無水物 (MCTC) が好ましい。

式  $(2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 -$  の末端キヤツブは、米国特許

第 4,604,437 号明細書に概説された方法で、ベンズアミンのようなアミンで置換されたベンゼンを無水物と反応させることによつて製造される。前駆物質無水物の 1 製造方法は、米国特許第 3,105,839 号明細書に記載されている。

好ましい態様が示され、そして記載されているが、技術の通常の熟練を有する者は本発明の概念から逸脱することなく記載された態様に行い得る変形、修正または変更が認識されよう。

従つて、記載は自由に解釈されなければならず、また限定が関連先行技術の回避に必要でない限り、特許請求の範囲は記載された態様に限定されては

ならない。

代理人 渡 村 哲

39

第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 22/40	CGC	
	CGD	
	MNE	8620-4J
38/00	MPU	7167-4J
C 08 J 5/24	CEZ	6363-4F